# Über das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

**J. B. Westhaver**

aus Denver, Col., U. S. A.

Mit 12 Figuren im Text.

ACAD. LABOR. BIBL.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren **Ostwald** und **Hantzsch**.

Leipzig, den 3. August 1904.

Der Procancellar:
**Hölder.**

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0129

## Einleitung.

In gewissen theoretischen Diskussionen des Elektrolyseproblems gehört zu den wesentlichen Bedingungen der Bündigkeit der Schlüsse die Voraussetzung, dass die Elektroden unangreifbar, d. h. von solcher Art sind, dass sie während der Elektrolyse keine bleibende chemische Änderung erleiden. Um dieser Voraussetzung zu genügen, hat man vielfach Platin zum Elektrodenmaterial gewählt, als das widerstandsfähigste Metall des Laboratoriums. Es ist aber durch eine Reihe von verschiedenen Versuchen[1]) evident geworden, dass Platin nicht mehr als unangreifbar gelten kann, wenn es als Anode in sauerer Lösung benutzt wird. In einer Arbeit von Luther und Brislee[2]) ist der Nachweis enthalten, dass Platinanoden während der Elektrolyse von sauern Lösungen eine unzweifelhafte Veränderung erfahren.

Dieselben Autoren fanden bei der Suche nach einem unangreifbaren Anodenmateriale, dass Iridium sich wesentlich anders verhielt als Platin. Diese Tatsache legte eine experimentelle Vergleichung beider Metalle bezüglich ihres anodischen Verhaltens nahe, und die Resultate einer daraufgerichteten, von Herrn Prof. Luther angeregten Untersuchung sind in der nachfolgenden Arbeit enthalten, die sich auf den Vergleich von Anoden aus Platin, Iridium und Rhodium bezüglich ihres Verhaltens bei der Elektrolyse von $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ erstreckt.

Als Vorarbeit der eigentlichen Untersuchung wird in Abschnitt I. eine Vergleichung des Verhaltens von *Pt*-Elektroden verschiedener

---

[1]) Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 198 u. 329 **18**, 37 (1898). — Ruer, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 81 (1903). — Schon De la Rive, Compt. rend. **4**, 835 (1837).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 216 (1903).

Grösse unternommen, aus der hervorgeht, dass man das Verhalten der Elektrode vollkommen eindeutig aus der Beziehung der Polarisation zur Stromdichte (anstatt zur Stromstärke) beurteilen kann. Ein zweiter Abschnitt enthält Messungen an *Ir*-, *Pt*- und *Rh*-Drahtanoden für grössere, Abschnitt III. und IV. dasselbe für kleinere Stromdichten. In Abschnitt V. werden Messungen an auf Glas aufgebrannten Elektroden aus *Pt* und *Ir* angeführt, die in VI. besprochenen Elektroden waren mit *Ir*-Mohr und *Pt*-Mohr überzogen, Abschnitt VII. endlich bezieht sich auf Messungen der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff—Sauerstoffkette mit *Pt*- und *Ir*-Mohrelektroden und ihres zeitlichen Verhaltens.

Die Arbeit trägt einen rein experimentellen Charakter. Ich enthalte mich absichtlich jedes ausführlichen Vergleichs mit anderweitigen Versuchen und jeglicher theoretischer Auseinandersetzungen. Um letztere zu ermöglichen, müssten die vorliegenden Versuche noch weiter ausgedehnt und vor allem eine Reihe — hier noch nicht mitgeteilter — Beobachtungen und Versuche weiter verfolgt werden.

Das Schema der experimentellen Messungen war bis auf einige Abänderungen, die besonders motiviert werden, im allgemeinen das bei Ermittlung der Zersetzungsspannungskurven übliche. Die Vergleichung der verschiedenen Metalle erfolgte durch Benutzung als Anoden unter verschiedenen Stromdichten von bekannter Grösse und Bestimmung der Potentialunterschiede der Anoden gegen eine konstante Wasserstoffelektrode, die in die gleiche $H_2SO_4$-Lösung tauchte. Als Stromdichte $\delta$ soll die Stromstärke $I$ in Ampère dividiert durch die allseitige Normalprojektion der Elektrode verstanden werden[1]). Den Unterschied des Potentials der Anode gegen das der Hilfselektrode werde ich als Anodenspannung $\varepsilon$ bezeichnen.

Es ist wohlbekannt, dass nach Anlegung einer elektromotorischen Kraft an eine Zersetzungszelle zunächst ein verhältnismässig starker Strom den Kreis durchfliesst, der aber, anfangs schnell, dann immer langsamer, asymptotisch zu einem untern Grenzwerte absinkt. Dieser Umstand erschwert die Wahl unter den zu vergleichenden Messungsresultaten und ist bei Ausführung der Versuche häufig in der Weise berücksichtigt worden, dass man bei jeder Messungsreihe nach jeder Änderung der angelegten elektromotorischen Kraft eine bestimmte gleiche Zeit, z. B. eine oder fünfzehn Minuten, wartete, bevor man die Ablesung

[1]) Bei platinierten Elektroden z. B. ist unter der Stromdichte die Stromstärke dividiert durch die Gesamtoberfläche des glatten Trägers der Platinierung verstanden.

machte. Gegen dieses Verfahren lässt sich der Einwand erheben, dass die Stromänderung durchaus nicht in einem Gebiete der Messungen ebenso schnell erfolgt als in jedem andern, d. h. ein Teil der Messungen entspricht dem Zustande annähernd erreichter Konstanz des Stromes, während dies bei einem andern Teile nicht der Fall ist. Das Gleiche kann man von Boses[1]) Methode sagen, die mit kontinuierlicher Änderung der angelegten elektromotorischen Kraft arbeitet.

Dagegen bietet der stationäre Zustand bei der Elektrolyse in mancher Hinsicht einfachere Verhältnisse für die theoretische Deutung dar, da hier eine Variable — die Zeit — verschwunden ist. Ich habe mich bemüht, stets diesen zeitlich stationären Zustand nach Möglichkeit zu realisieren.

Anfangs verfuhr ich zu diesem Zwecke derart, dass ich wartete, bis die Änderung des Stromes nicht mehr als 5% in zehn Minuten betrug, bei den in III., IV., V. und VI. besprochenen Messungen, wo bei praktisch konstantem Strome sich die Polarisation stark änderte, wurde gewartet, bis die Anodenspannung in einer halben Stunde nicht mehr als ein Millivolt variierte. Derartige Messungen sind sehr mühsam, bisweilen bedurfte es mehr als eine Woche, ehe der stationäre Zustand mit diesem Grade der Annäherung hergestellt war, ohne dass ich sicher sein konnte, dass der stationäre Zustand wirklich erreicht war.

Um den Einfluss der Diffusion gleichmässig zu machen, wurde die im Anodenraume befindliche Flüssigkeit dauernd gerührt. Ferner wurde, um bei möglichst definiertem Zustande der Lösung zu arbeiten, ein Teil der Versuche unter Durchleiten von Sauerstoff vorgenommen. Es stellte sich indessen im Verlauf der Versuche heraus, dass weder Rühren, noch Durchleiten von Sauerstoff einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der Anode ausübt.

Die Untersuchung der Anodenseite sollte wesentlich einfacher sein als die der Kathodenseite, insofern als hier die von Cottrell[2]) betonte Depolarisation durch Luftsauerstoff nicht in Frage kommt. Trotzdem deuteten gewisse Erscheinungen auf Depolarisation durch irgend ein Reduktionsmittel hin. Es wurde daher bei den Messungen in Abschnitt V. versucht, eine von etwaigen reduzierenden Stoffen möglichst freie Schwefelsäure zu verwenden. Ferner kamen bei einer Reihe von Versuchen besondere Vorsichtsmassregeln zur Anwendung, um den Übertritt des kathodisch entwickelten Wasserstoffs in das Anodengefäss zu verhindern (s. w. u.).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 385 (1903).

Die Anoden waren stets vollständig in die Lösung eingetaucht (vgl. Seite 24).

**Die graphische Darstellung.**

Zur Erleichterung der Übersicht über die Messungen wurde die übliche graphische Methode in Anwendung gebracht, und zwar wurden die Punkte mit den gemessenen Stromdichten $\delta$ als Ordinaten und den entsprechenden Anodenspannungen $\varepsilon$ als Abszissen aufgetragen. Die durch diese Punkte gelegte Interpolationskurve bildet die „Zersetzungsspannungskurve".

Über den Habitus solcher Kurven liegen zwei einander entgegengesetzte Ansichten vor. Nach der einen[1]) soll die Kurve eine kontinuierliche Krümmung zeigen und eine analytische Beziehung darstellen, welche von den kleinsten Werten der Polarisation bis zu dem durch stärkere Elektrolyse bewirkten Auftreten einer neuen Phase gilt.

Nach der andern Ansicht[2]) besteht eine solche Kurve, auch in Gebieten, die keinem Auftreten neuer Phasen entsprechen[3]), aus einzelnen Teilen, die sich in mehr oder weniger scharf definierbaren Punkten, den „Knickpunkten", schneiden. Die Abszisse eines solchen Punktes soll bei gegebener Temperatur für denselben Elektrolyten und dasselbe Elektrodenmaterial bestimmt und unabhängig von den Versuchsbedingungen sein[4]). Eine Variation der Versuchsbedingungen soll nur den Effekt haben, dass die „Schärfe" des „Knickpunktes" verändert wird, ohne dass dessen Abszisse (Elektrodenspannung) eine Veränderung erleidet. Ferner sollen die verschiedenen Teile der Kurve nicht nur quantitative Änderungen der gemessenen Grössen darstellen, sondern auch qualitativ verschiedene Vorgänge andeuten. Die erste solche Annahme rührt meines Wissens von Pellat[5]) her, der behauptete, dass die starke Krümmung seiner

---

[1]) Wiedeburg, Wied. Ann. **51**, 302 (1894); Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 175 (1894) und die dort zitierten Autoren. — Gockel, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 607; **34**, 295 (1900).

[2]) Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 299 (1891). — Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355 (1898). — Bose, loc. cit. — Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1898).

[3]) Th. Wulf, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 87 (1904).

[4]) Nach Cottrell (Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 385. 1903) ist diese Konstanz der Elektrodenspannung beim „Knickpunkt" zum mindesten bei kathodischen Zersetzungskurven durch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten bedingt. Die Versuchsbedingungen werden (von allen Forschern) stets so gewählt, dass der durch Reduktion des gelösten Sauerstoffs bedingte Strom unter die Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten Strommessers fällt.

[5]) Compt. rend. **108**, 1738 (1889).

Wasserzersetzungskurve mit dem Anfange sichtbarer Zersetzung zusammenfalle. In den letzten Jahren hat man auf Grund dieser Ansicht aus der Lage der Knickpunkte sehr weitgehende Schlüsse gezogen.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass Helmholtz[1]) zuerst aus theoretischen Gründen behauptete, dass unterhalb einer gewissen elektromotorischen Kraft Wasserzersetzung nicht stattfinden könne, später aber zu der Ansicht kam, dass beliebig kleine elektromotorische Kräfte genügen, gasfreies Wasser zu zersetzen.

Die in der nachfolgenden Arbeit gegebenen Kurven zeigen, dass bei der Elektrolyse von $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ die „theoretischen" Knickpunkte bei 1·08, bzw. 1·67 Volt de facto nicht erkennbar sind, bzw. dass man durch passende Wahl der Masseinheiten an jeder beliebigen Stelle der Zersetzungsspannungskurve einen „Knickpunkt" haben kann. Dagegen scheint bei ca. 1·45 Volt ein von den Masseinheiten unabhängiger wahrer Knickpunkt aufzutreten. Die weitere Besprechung mag bis nach Mitteilung der Versuchsergebnisse verschoben werden.

## Abschnitt I.

Zur Bestimmung der anodischen Zersetzungsspannungskurven benutzte ich zunächst die gebräuchlichen Methoden. Eine Akkumulatorenbatterie $CC$ (Fig. 1) war durch einen gespannten Draht $AB$ geschlossen, dessen anodisches Ende $A$ direkt mit der Anode der Zersetzungszelle $D$ in Verbindung stand. Die Kathode der Zelle kommunizierte durch einen Widerstand $W$ von 1000 Ohm mit dem Schleifkontakte $S$. Auf jeder Seite des H-förmigen Zersetzungsgefässes befanden sich 100 ccm $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$. Wenn ein Strom den Kreis passiert, so entsteht zwischen den Enden $E$ und $F$ des Widerstandes $W$ ein Spannungsabfall, dessen Grösse, in Volt ausgedrückt, die Anzahl Milliampère des Stromes anzeigt. Die Anodenspannung ist, wie schon erwähnt, gegeben durch ihre Potentialdifferenz gegen eine Wasserstoffelektrode. Beide Messungen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt, unter Benutzung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument und eines Westonelements als Vergleichsnormal.

In jeder Messungsreihe wurde durch Stellen des Schleifkontaktes in die Nähe von $A$ und darauffolgendes Schliessen des Stromkreises zuerst eine kleine elektromotorische Kraft an die Zelle angelegt. Nachdem der stationäre Zustand annähernd eingestellt und die Messung ausgeführt war, wurde durch Verschieben des Schleifkontaktes die primäre

[1]) Gesammelte Abhandl. I, 873; III, 92.

elektromotorische Kraft vergrössert, der stationäre Zustand wieder abgewartet, gemessen, und so fort. Bei jeder angelegten elektromotorischen Kraft wurde in bestimmten Intervallen die Stromstärke bestimmt. Wenn diese bei konstanter Primärspannung in zehn Minuten sich weniger als 5 % änderte, wurde sie als konstant und der Zustand als stationär angesehen. Die für die Erreichung dieses Zustandes erforderliche Zeit hängt aber von der angelegten Spannung und in hohem Masse von deren Vergrösserungsbetrag ab.

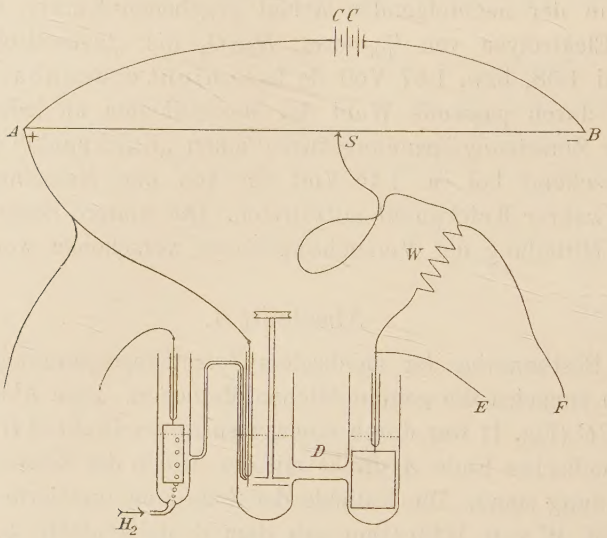


Fig. 1a.

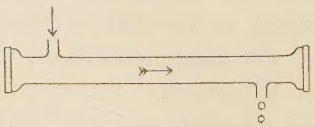

Fig. 1b.

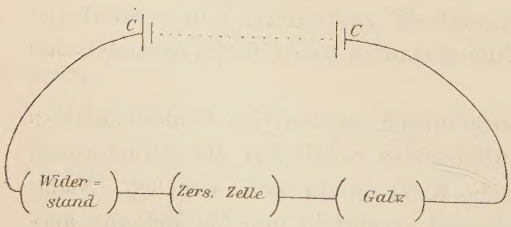


Fig. 1c.

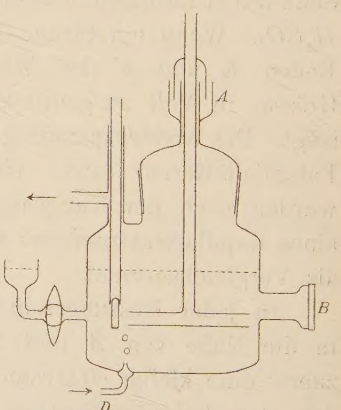


Fig. 1d.

Mit dem beschriebenen Apparate wurde zuerst eine Versuchsreihe mit Platinanoden von folgenden Grössen gemacht.

1. Blech von ca. 100 qcm Gesamtoberfläche (dieser Versuch wurde in einem grossen Becherglase ausgeführt);

2. Blech von ca. 4 qcm Gesamtoberfläche;

3. Draht von 0·2 mm Dicke und ca. 0·06 qcm Oberfläche.

Als Kathode diente ein platiniertes Platinblech von 40 qcm Oberfläche. Die Resultate enthält Tabelle 1, die entsprechenden Kurven sind in Fig. 2 gegeben.

Tabelle 1.

| Blech, 100 qcm | | Blech, 4 qcm | | Drahtspitze | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $I$ | $\varepsilon$ | $I$ | $\varepsilon$ | $I$ |
| 0·95 | 0 | 1·58 | 0·2 | 1·83 | 0 |
| 1·01 | 0·2 | 1·65 | 0·6 | 1·89 | 0·5 |
| 1·33 | 0·3 | 1·69 | 1·8 | 1·93 | 1·0 |
| 1·55 | 0·6 | 1·72 | 2·6 | 1·96 | 1·8 |
| 1·62 | 4·4 | 1·74 | 3·4 | 1·99 | 3·2 |
| 1·63 | 6·4 | 1·76 | 4·8 | 2·01 | 3·8 |
| 1·65 | 9·8 | 1·79 | 7·6 | 2·04 | 8·0 |
| 1·67 | 13·6 | 1·83 | 10·2 | 2·07 | 14·6 |
| 1·70 | 24·8 | 1·86 | 15·0 | 2·08 | 22·8 |
| 1·72 | 41·6 | 1·90 | 28·0 | 2·10 | 43·0 |
| 1·75 | 7·68 | 1·93 | 42·2 | 2·13 | 85·2 |

$\varepsilon$ in Volt $I$ in $10^{-5}$ A.

Nach der Figur könnte es scheinen, dass hier ein Zersetzungspunkt bei $\varepsilon = 1{\cdot}6$ Volt, ein anderer in der Nähe von 1·8 Volt, ein dritter nahe bei 2·0 Volt liegt. Die Verschiedenheit der Kurven ist aber nur scheinbar und verursacht durch die Grössenverschiedenheit der Anoden. Um dies klar zu machen, denke man sich die grosse Elektrode in etwa 25 einzelne kleinere geteilt, die sämtlich parallel geschaltet sind; dann beträgt die Stromstärke für jede von diesen sechs, wenn die Gesamtstromstärke bei einem gegebenen $\varepsilon$ von etwa 1·8 Volt sich auf 150 beläuft, d. h. wir würden eine Kurve erhalten, deren sämtliche

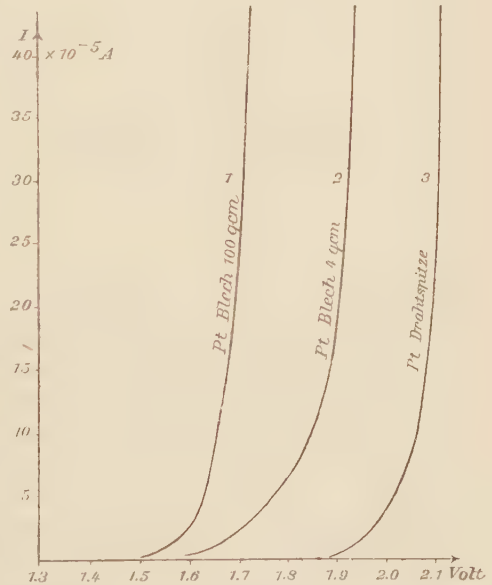


Fig. 2.

Ordinaten 25 mal kleiner wären. Ich finde nun bei vielen Messungen, dass Multiplikation der Ordinaten jeder gefundenen Zersetzungskurve eine neue Kurve hervorbringt, deren Abszissen sich von den alten um einen konstanten Betrag unterscheiden; mit andern Worten, die Kurve ist ohne wesentliche Formänderung nach links verschoben, d. h. der Ort stärkster Krümmung, der „Zersetzungspunkt", kann beliebig nach rechts oder links verschoben werden, je nach der Grösse der Anode. Das ist gerade so viel, als wenn zur Messung der Stromstärke Instrumente von verschiedener Empfindlichkeit benutzt werden, oder: abgesehen von etwaigen Änderungen der Diffusionsbedingungen usw. kann man ohne Änderung der Resultate die Elektrode auf ihren hundertsten Teil reduzieren, wenn man die Empfindlichkeit des Strommessers gleichzeitig verhundertfacht. Daraus ergibt sich, dass dieselben Versuchsergebnisse, je nach dem Massstabe der graphischen Darstellung, zu beliebig vielen Zersetzungspunkten führen können. Dagegen kann man verschiedene Versuche in denselben Masseinheiten darstellen und daraus richtige Schlüsse auf das Verhalten der verschiedenen Anodenmetalle ziehen.

Es wird daher im folgenden für den Zweck, vergleichbare Resultate zu erhalten und die Ergebnisse der Untersuchungen allgemein vergleichen zu können, die Beziehung zwischen der Elektrodenspannung in Volt und der Stromstärke pro qcm Elektrodenfläche benutzt. Auch gegen dieses Verfahren lassen sich Einwände erheben, wenn man nicht zeigen kann, dass an der ganzen Elektrodenfläche überall dieselbe Potentialdifferenz gegen die Lösung herrscht, und dass die Stromdichte ebenfalls über die ganze Elektrodenfläche konstant ist. Hierbei wird auch ausser Betracht gelassen die Vergrösserung der Oberfläche durch Rauheit oder fein verteilten Überzug, z. B. Platinmohr.

## Abschnitt II.

Bei der folgenden Messungsreihe dienten als Anoden:

1. ein Iridiumdraht von 0·85 mm Dicke und 0·48 qcm wirksamer, d. h. mit dem Elektrolyten in Berührung stehender Oberfläche;

2. ein Rhodiumdraht von 0·75 mm Dicke und 0·49 qcm wirksamer Oberfläche;

3. ein Platindraht von 0·80 mm Dicke und 0·41 qcm wirksamer Oberfläche.

Bei diesen und bei allen spätern Versuchen wurden Anoden- und Kathodenraum durch ein Stück Tonplatte getrennt, um den durch Rühren verursachten konvektiven Übertritt des Wasserstoffs aus einem Raume in den andern zu vermeiden. Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 2.

und die entsprechenden Kurven sind aus Fig. 3 zu ersehen. $\delta$ bedeutet Ampère $\times 10^{-5}$ pro qcm Elektrodenoberfläche, $\varepsilon$ die Spannungsdifferenz in Volt gegen die Wasserstoffelektrode.

Tabelle 2.

| *Ir*-Drahtanode | | *Rh*-Drahtanode | | *Pt*-Drahtanode | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 1·40 | 0·2 | 1·60 | 0 | 1·59 | 0·2 |
| 1·46 | 0·5 | 1·66 | 1·2 | 1·70 | 0·4 |
| 1·53 | 2·4 | 1·70 | 3·8 | 1·77 | 0·9 |
| 1·55 | 6·0 | 1·75 | 11·5 | 1·85 | 2·1 |
| 1·57 | 13·4 | 1·78 | 20·0 | 1·93 | 4·6 |
| 1·59 | 26·4 | 1·80 | 20·8 | 1·97 | 7·2 |
| 1·61 | 47·8 | 1·86 | 26·8 | 2·05 | 14·8 |
| 1·63 | 73·0 | 1·91 | 44·0 | 2·13 | 30·8 |
| 1·65 | 109·6 | 1·95 | 90·4 | 2·16 | 68·4 |
| $\varepsilon$ in Volt | | $\delta$ in $10^{-5}$ A/qcm | | | |

Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass bei gegebenen Stromdichten Iridium viel weniger polarisiert wird als Rhodium, und dieses wieder weniger als Platin. Bei dieser Messungsreihe waren die drei Zellen parallel verbunden, so dass die angelegte elektromotorische Kraft für alle drei dieselbe war. Blasenbildung trat an Iridium immer früher ein als bei Rhodium und bei diesem früher als bei Platin; *Ir* brauchte ca. 1·55 Volt Polarisation, *Rh* ca. 1·68, *Pt* ca. 1·75. In allen Fällen betrug die Stromdichte zwischen 10 und 100 Mikroampère pro qcm.

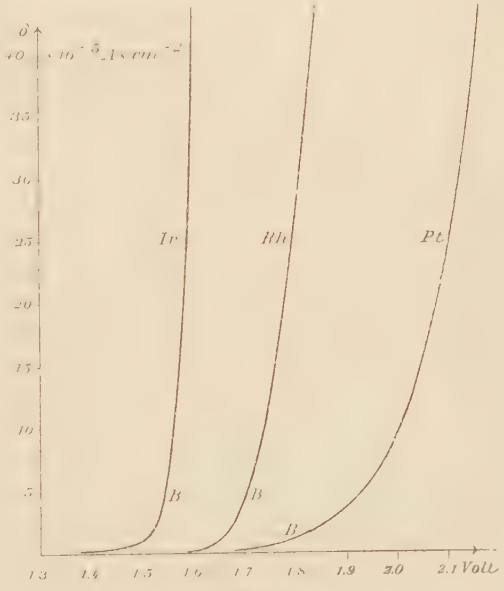

Fig. 3.

Die Wiederholung der Versuche bestätigte diese allgemeinen Resultate.

## Abschnitt III.

Ein d'Arsonvalsches Galvanometer diente bei der nächsten Messungsreihe als Strommesser, die Anoden waren dieselben wie in Abschnitt II. Die Tabelle 3 und Fig. 4 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 3.

| *Ir*-Draht | | *Rh*-Draht | | *Pt*-Draht | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 1·00 | 0·6 | 1·17 | 0·8 | 1·19 | 0·1 |
| 1·07 | 1·0 | 1·23 | 1·0 | 1·25 | 0·2 |
| 1·13 | 1·4 | 1·28 | 1·1 | 1·32 | 0·2 |
| 1·20 | 1·8 | 1·34 | 1·1 | 1·38 | 0·3 |
| 1·26 | 2·3 | 1·45 | 1·9 | 1·46 | 0·8 |
| 1·32 | 2·6 | 1·54 | 4·1 | 1·54 | 1·9 |
| 1·38 | 3·2 | 1·59 | 10.9 | 1·61 | 4·0 |
| 1·46 | 5·2 | 1·62 | 24·2 | 1·68 | 8·3 |
| 1·48 | 8·7 | 1·66 | 41·2 | 1·74 | 20·0 |
| 1·50 | 12·9 | 1·71 | 91·7 | 1·78 | 36·8 |
| 1·52 | 30·0 | 1·75 | 130 | 1·83 | 79·6 |

$\varepsilon$ in Volt  $\delta$ in $10^{-7}$ A./qcm

Fig. 4.

Die Einstellung erfolgt in diesem Gebiete sehr langsam, und die Resultate verschiedener Versuche erwiesen sich etwas schwankend.

## Abschnitt IV.

Bei dem Versuche, ein empfindlicheres Galvanometer anzuwenden, um die Elektroden bei noch geringern Stromdichten vergleichen zu können, ergaben sich insofern sehr wenig befriedigende Resultate, als verschiedene unabhängige Messungen untereinander sehr stark differierten.

Da der Gedanke nahelag, dass vielleicht durch eine Diffusion von Wasserstoff von der Kathode her eine Störung bewirkt werde, schaltete ich zwischen Anoden- und Kathodenraum ein Zwischengefäss ein, das nach beiden Seiten hin durch Tonplatten abgeschlossen und während der Versuche von einem langsamen Strome $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ durchflossen wurde (vergl. Fig. 1 b).

Die Ergebnisse wurden jedoch hiernach nicht günstiger, auch nicht durch Anwendung verschiedener „unpolarisierbarer“ Kathoden wie *Cu*

in $CuSO_4$, $Cd$ in $CdSO_4$, grosse platinierte Platinkathode mit und ohne Zusatz von Ferrilösung; immer zeigten sich zu verschiedenen Zeiten grosse Differenzen in den Messungen.

Weiterhin kam die Möglichkeit in Betracht, dass der Fehler in der Versuchsanordnung selber begründet sei, entsprechend der folgenden Überlegung.

Wenn $\delta$ die Stromdichte, $w$ die Elektrodenoberfläche, $i$ die Stromstärke, $E$ die angelegte Spannung, $\varepsilon$ die entstehende elektromotorische Gegenkraft, $W$ den Totalwiderstand bedeutet, so haben wir:

$$\delta = \frac{i}{w} = \frac{E - \varepsilon}{W \cdot w} \quad (1)$$

Es bedurfte nun zur Erzeugung eines einigermassen konstanten Stromes von $10^{-8}$ Ampère einer angelegten Spannung von ca. 0·6 Volt, während der Widerstand des Stromkreises 1000 Ohm nicht wesentlich überstieg. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (1) wird:

$$10^{-5} = \frac{0{\cdot}6 - \Sigma\varepsilon}{10^3},$$

$$\Sigma\varepsilon = 0{\cdot}6 - 10^{-5} = 0{\cdot}59999 \text{ Volt.}$$

Wenn nun die elektromotorischen Gegenkräfte infolge der Stromeinwirkung ansteigen, und die Einstellung eines stationären Zustandes nicht sogleich erfolgt, so muss eine plötzliche Änderung der angelegten Spannung um $10^{-5}$ Volt genügen, um den Strom auf seine doppelte Stärke zu erhöhen oder auf Null zu reduzieren. So kleine Änderungen des Potentials konnte ich aber nicht messen und vermag nicht zu sagen, ob ihr Auftreten wahrscheinlich ist oder nicht. Es leuchtet indessen ein, dass es bei der Feststellung des Verhältnisses zweier Grössen $A$ und $B$ nicht zweckmässig ist, eine Methode anzuwenden, die mit einer sehr kleinen Änderung von $A$ eine sehr grosse von $B$ verbindet. Die mit der besprochenen Methode erhaltenen Resultate sind nur dann brauchbar, wenn der Beweis des Fehlens solcher Schwankungen von $E$ oder $\Sigma\varepsilon$ geführt ist, oder wenn $\Sigma\varepsilon$ wesentlich kleiner als $E$ ist.

Es mag hier erwähnt werden, dass bei der Schleifkontaktmethode sich Anode und Kathode in verschiedener Weise einstellen, denn da das Kathodenpotential beim Stromdurchgange schneller steigt als das der Anode, so muss die Kathode sich im letzten Teile der Einstellung verhalten, als wenn sie vorher überpolarisiert worden wäre, die Anode aber stellt sich stets von unten ein.

Diese störenden Umstände verlieren in dem Masse an Bedeutung, als man den Widerstand $W$ vergrössert. Dann muss die angelegte

Spannung eine entsprechende Vergrösserung erfahren, und da dann der gespannte Draht mit Schleifkontakt nicht mehr brauchbar ist, so wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Die elektromotorische Kraft der Batterie *CC* (Fig. 1c) konnte durch Einschalten von Akkumulatoren von 2 bis 24 Volt variiert werden und der Widerstand *W* von ca. $5 . 10^8$ bis ca. $5 . 10^5$ Ohm. Dieser bestand aus Kapillarröhren, die mit Mannit-Borsäurelösung[1]) gefüllt, mit Platinelektroden versehen und so geordnet waren, dass die einzelnen Widerstände ungefähr nach Potenzen von 2 stiegen.

Diese Methode bietet den Vorteil, dass der Strom immer sehr konstant ist, und weiter den, dass eine Akkumulatorenbatterie für Versuche von mehrern Monaten Dauer ohne Wechsel ausreichte. Nachteilig ist dagegen, dass gerade wegen der Schwäche des Stromes die Einstellung der Polarisation zuerst sehr langsam erfolgt. Ich wartete eine Woche, um die erste Messung zu machen. Bei grösserer Stromstärke erfolgt die Einstellung schneller. Mit dieser Anordnung brauchte ich mehr als zwei Monate für eine Messungsreihe, die in Tabelle 4, graphisch in Fig. 5a und b enthalten ist. Die Anoden waren wieder die drei beschriebenen Drähte, die Zersetzungsgefässe befanden sich hintereinander in demselben Kreise.

Tabelle 4.

| *Ir*-Draht | | *Rh*-Draht | | *Pt*-Draht | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 0·80 | 0·09 | 0·80 | 0·08 | 0·78 | 0·09 |
| 0·84 | 0·18 | 0·82 | 0·17 | 0·80 | 0·21 |
| 1·04 | 0·27 | — | — | — | — |
| 1·28 | 0·67 | 0·88 | 0·66 | 1·06 | 0·83 |
| 1·44 | 1·49 | 1·12 | 1·47 | 1·24 | 1·82 |
| 1·48 | 4·45 | 1·40 | 4·4 | 1·45 | 5·09 |
| 1·50 | 8 3 | 1·48 | 8·2 | 1·54 | 10·3 |
| 1·52 | 16·2 | 1·58 | 16·0 | 1·63 | 20·3 |
| 1·53 | 37·5 | 1·64 | 37·2 | 1·71 | 56·0 |
| 1·54 | 61·6 | 1·67 | 61·0 | 1·75 | 77·0 |
| — | — | 1·71 | 121 | 1·83 | 242 |

$\varepsilon$ in Volt $\quad$ $\delta$ in $10^{-7}$ A./qcm

Es zeigt sich, dass für geringe Stromstärken von den drei Metallen *Rh* am schwersten und *Ir* am leichtesten polarisiert wird. Wenn aber das Experiment in umgekehrter Richtung, d. h. mit stufenweise abnehmender Stromstärke fortgesetzt wurde, verliefen die Kurven anders als vorher, was wahrscheinlich so zu deuten ist, dass die Einstellung

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen S. 37.

des stationären Zustandes für die geringern Stromstärken tatsächlich noch nicht erreicht war. Teils diesem Umstande, teils den veränderten Versuchsbedingungen ist wohl der Unterschied zwischen Tabelle 3 und 4 zuzuschreiben.

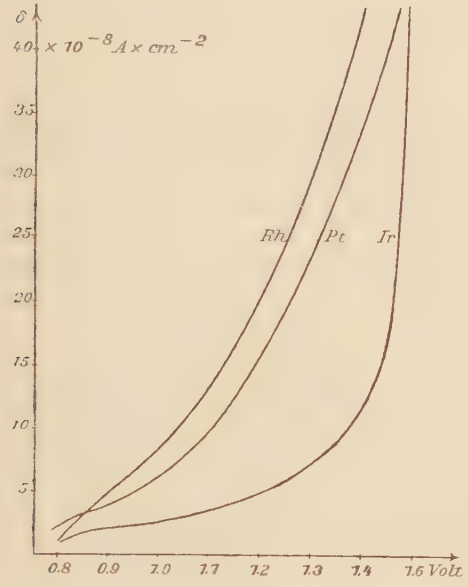


Fig. 5a.

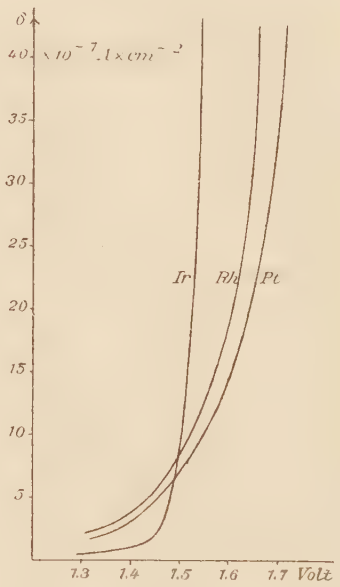


Fig. 5b.

Wenn bei so schwachen Strömen die Polarisation mit einer chemischen Zersetzung gemäss Faradays Gesetz in Zusammenhang steht, so zeigt die Rechnung, dass für eine Stromdichte von $10^{-8}$ Ampère pro qcm die Menge des pro Tag gebildeten (einwertigen) Zersetzungsproduktes in Gasform unter Atmosphärendruck eine Schicht von 0·2 mm Dicke bilden würde. Diese Menge würde zum Teil in den Elektrolyten fortdiffundieren, zum andern Teile in der Elektrode okkludiert werden. Daher wäre vielleicht eine Zeit von viel mehr als eine Woche nötig, bis die Elektrode eine konstante Polarisation erreicht.

## Abschnitt V.

Es war zu vermuten, dass die von der Okklusion herrührende Verzögerung der Einstellung sich eventuell durch die Anwendung möglichst dünner Elektroden vermeiden liesse. Zu diesem Zwecke eignen sich in erster Linie die auf Glas aufgebrannten Metallspiegel. Solche Elektroden aus *Ir* und *Pt* wurden für die folgende Messungsreihe in Anwendung gebracht.

Es war eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit der zuletzt mitgeteilten Messungsreihe, dass die Potentialdifferenz aller Elektroden gegen die Wasserstoffnormalelektrode anfangs ca. 0·8 Volt betrug. Da die Spannung der $H_2$—$O_2$-Kette grösser als 1 Volt gefunden worden ist, und da die Anoden zu Beginn des Versuches das Luftpotential hätten zeigen sollen, so lag der Gedanke nahe, dass die Elektrolyte gewisse reduzierende Stoffe enthielten. Die benutzte Schwefelsäure war aus der „chemisch reinen" des Laboratoriums durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt worden. Wie im hiesigen Laboratorium festgestellt wurde, enthielt sie sehr kleine Mengen von Blei. Ich erhielt von Herrn Petrenko ein Präparat, das in verdünntem Zustande mehrere Tage mit $H_2S$ behandelt, dann mehrmals durch Asbest filtriert und hierauf gekocht und wieder filtriert worden war. Dieses wurde eine Woche lang täglich mit Ozon gesättigt, mit ozongesättigtem Wasser auf Zehntelnormalität verdünnt und gekocht.

Um die Aufnahme schädlicher Stoffe aus der Luft, dem Stopfen usw. zu vermeiden, wurde ein besonderes Anodengefäss konstruiert (vgl. Fig 1d). Bei $A$ wurde dieselbe $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$, wie sie zur Elektrolyse benutzt wurde, als Abdichtungsflüssigkeit eingefüllt. Die Tonplatte $B$ war mehrere Stunden in $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ gekocht. Die Lösung wurde immer vor Staub geschützt, und auch beim Einfüllen kam kein Staub in das Gefäss. Bei $D$ befindet sich ein Zuleitungsrohr zur Einleitung von Gas in den Elektrolyten. Vor Beginn der Elektrolyse wurde etwa zwei Stunden zum Zwecke gleichförmiger Sättigung der Lösungen elektrolytisch entwickelter und durch erhitzten Palladiumasbest gereinigter Sauerstoff eingeleitet. Die Lösungen wurden während der ganzen Messung lebhaft gerührt. Tabelle 5, resp. Fig. 6a und b zeigen die Resultate.

Tabelle 5.

| *Ir* aufgebrannt | | | | *Pt* aufgebrannt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 0·88 | 0·14 | 1·34 | 12·8 | 0·73 | 0·16 | 0·96 | 14·2 |
| 0·88 | 0·35 | 1·41 | 22·7 | 0·73 | 0·39 | 1·04 | 25·2 |
| 0·89 | 1·09 | 1·45 | 49·0 | 0·75 | 1·21 | 1·16 | 54·4 |
| 0·91 | 1·75 | 1·47 | 81·2 | 0·77 | 1·94 | 1·34 | 90·2 |
| 0·92 | 2·36 | 1·48 | 14·3 | 0·78 | 2·62 | 1·50 | 159 |
| 0·99 | 3·78 | 1·50 | 24·1 | 0·81 | 4·20 | 1·62 | 268 |
| 1·26 | 7·32 | — | — | 0·89 | 8·13 | — | — |

$\varepsilon$ in Volt — $\delta$ in $10^{-8}$ A. / qcm

Wiederum sind die Potentiale anfangs weit niedriger als der theoretische Wert 1·08 Volt. Das Experiment wurde daher wiederholt mit $H_2SO_4$, die aus $SO_3$ hergestellt war. Dieses $SO_3$ hatte Herr Prof.

Bodenstein mit besonderer Sorgfalt nach dem Platinkontaktverfahren aus $SO_2$ und $O_2$ bereitet. Die verdünnte $H_2SO_4$ wurde, wie oben, zum Zwecke der Befreiung von etwaigen reduzierenden Stoffen mit Ozon behandelt. Die Elektroden wurden vor dem Gebrauch ungefähr eine

Fig. 6a.

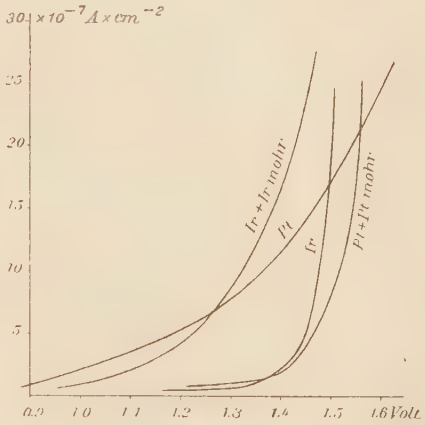


Fig. 6b.

Stunde lang in $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ ausgekocht. Der Versuch wurde bis in das Gebiet grösserer Stromstärken fortgesetzt, unter Anwendung von drei Akkumulatoren und einem gewöhnlichen Widerstandskasten von 20000 Ohm. Die Resultate sind aus den Tabellen 6 und 7, sowie aus den Figg. 7 und 8 zu ersehen.

Die $\varepsilon$ liegen zu Anfang wieder unterhalb 1 Volt.

Tabelle 6.

| *Ir* aufgebrannt | | | | *Pt* aufgebrannt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 0·94 | 1·05 | 1·39 | 13·3 | 0·81 | 1·18 | 1·09 | 14·9 |
| 0·96 | 1·72 | 1·43 | 22·0 | 0·83 | 1·94 | 1·32 | 24·8 |
| 1·02 | 2·33 | 1·45 | 48·4 | 0·88 | 2·63 | 1·42 | 54·5 |
| 1·15 | 3·50 | 1·47 | 77·5 | 0·88 | 3·94 | 1·50 | 87·5 |
| 1·31 | 7·58 | 1·48 | 15·3 | 0·89 | 8·55 | 1·56 | 173 |

$E$ in Volt — $\delta$ in $10^{-8}$ A./qcm

Tabelle 7 (Fortsetzung von Tabelle 6).

| *Ir* aufgebrannt | | | | *Pt* aufgebrannt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 1·50 | 3·04 | 1·60 | 155 | 1·61 | 3·43 | 1·84 | 175 |
| 1·51 | 5·51 | 1·63 | 300 | 1·65 | 6·21 | 1·88 | 339 |
| 1·53 | 16·9 | 1·68 | 605 | 1·70 | 19·1 | 1·93 | 681 |
| 1·54 | 39·3 | 1·70 | 969 | 1·75 | 44·3 | 1·97 | 1080 |
| 1·57 | 77·8 | — | — | 1·79 | 87·6 | | — |

$\varepsilon$ in Volt $\qquad$ $\delta$ in $10^{-6}$ A. / qcm

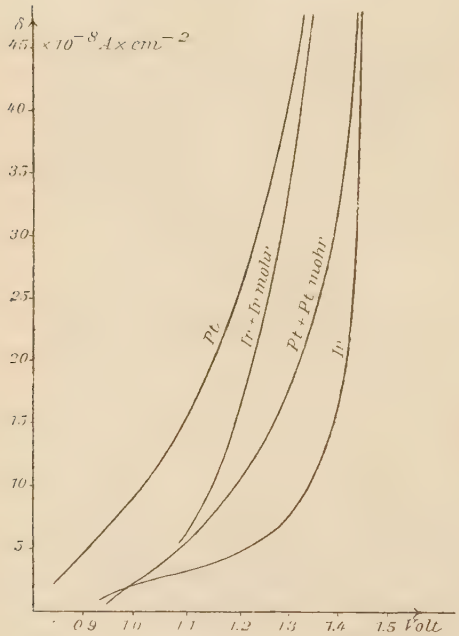


Fig. 7a.

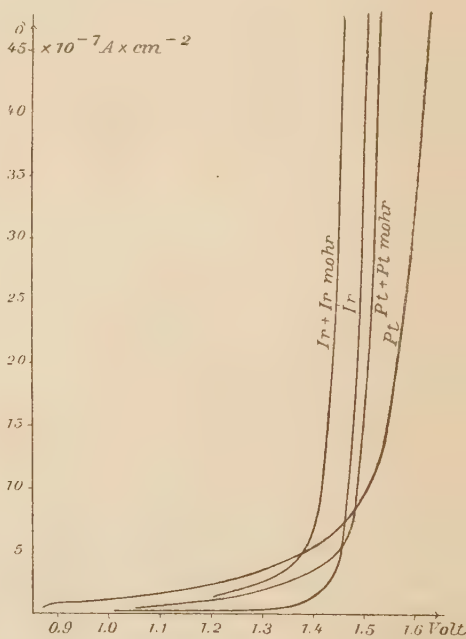


Fig. 7b.

Bei Wiederholung des Experiments nach abnehmenden Stromdichten ergab sich, dass der stationäre Zustand im Falle des Iridiums sehr nahe erreicht gewesen war, indem die beiden Kurven sehr nahe zusammenfielen. Das Platin dagegen zeigte eine sehr deutlich ausgeprägte Hysteresis, dergestalt, dass die absteigende Kurve gänzlich rechts von der Iridiumkurve lag. Allerdings sank die Polarisation des *Pt* zuletzt bei den kleinsten Stromdichten wieder unter 1 Volt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die kleinere Polarisation des Platins im Vergleich zum Iridium im Gebiete der kleinern Stromdichten so zu erklären ist, dass das *Pt* noch weit vom stationären Zustande entfernt war. Die Versuche würden dann zeigen, dass für sehr kleine Stromdichten bei kurzer

Versuchsdauer das *Pt* weniger polarisierbar ist als *Ir*, in Experimenten von sehr langer Dauer dagegen endlich einen Zustand höherer Polarisation erreichen kann. Allerdings habe ich stets gefunden, dass die Kurven für beide Metalle bei zunehmenden Stromdichten einander bei etwa $\varepsilon = 1{\cdot}45$ Volt schneiden.

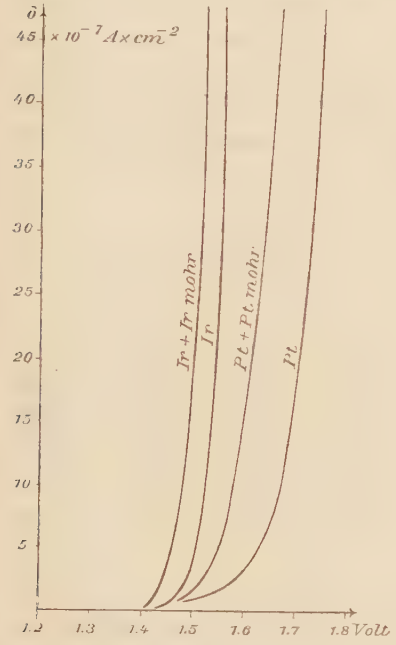


Fig. 8a.

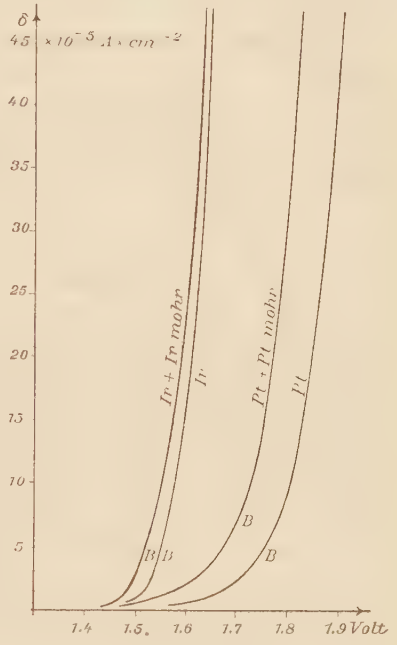


Fig. 8b.

Die Elektroden aus dem auf Glas aufgebrannten Metall erreichten den praktisch stationären Zustand anscheinend in bedeutend kürzerer Zeit als die drahtförmigen.

## Abschnitt VI.

Es wurde auch ein Vergleich zwischen platinierten und iridierten Elektroden vorgenommen. Zwei Elektroden, gleichlange Spitzen aus demselben dünnen *Pt*-Draht, wurden elektrolytisch, die eine mit *Pt*-Mohr, die andere mit *Ir*-Mohr, überzogen. Es fand sich, dass zwischen 1·3 und 1·8 Volt der blanke Iridiumdraht für dieselbe Polarisation eine ca. 40 mal so grosse Stromdichte verlangt als blankes Platin und platinierter Platindraht eine drei- oder viermal so grosse als blankes Iridium. Der iridierte *Pt*-Draht dagegen gab einen 15 mal so starken Strom als platinierter, oder einen etwa 2000 mal so starken als blankes Platin.

In andern Versuchen, bei welchen eine *Pt*-Elektrode vor und nach der Iridierung gemessen wurde, ergab sich eine noch bedeutend grössere Verschiedenheit.

In Tabelle 8 und Fig. 6 sind die Resultate einer Messungsreihe wiedergegeben, welche nach der zweiten Methode mit dem grossen Widerstande unter Anwendung folgender Elektroden gewonnen wurde.

1. Iridiumspiegelelektrode von nahezu 2 qcm Oberfläche mit *Ir*-Mohr bedeckt.

2. Platinspiegelelektrode von gleicher Grösse, bedeckt mit *Pt*-Mohr.

Der Elektrolyt war die mit $H_2S$ und $O_3$ behandelte $H_2SO_4$, die Versuche sind daher mit den in Tabelle 5 gegebenen vergleichbar.

Tabelle 8.

| *Ir*-Mohr auf *Ir*-Schicht | | | | *Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 0·88 | 0·16 | 1·06 | 14·2 | 0·89 | 0·14 | 1·35 | 13·1 |
| 0·88 | 0·39 | 1·12 | 25·2 | 0·89 | 0·37 | 1·42 | 23·3 |
| 0·88 | 1·21 | 1·23 | 54·4 | 0·92 | 1·12 | 1·47 | 50·4 |
| 0·90 | 1·94 | 1·30 | 90·2 | 0·96 | 1·80 | 1·51 | 83·4 |
| 0·91 | 2·62 | 1·39 | 159 | 1·02 | 2·43 | 1·53 | 147 |
| 0·94 | 4·20 | 1·46 | 268 | 1·08 | 3·88 | 1·56 | 248 |
| 1·02 | 8·13 | — | — | 1·25 | 7·52 | — | — |

$\varepsilon$ in Volt $\delta$ in $10^{-8}$ A. / qcm

Tabelle 9.

| *Ir*-Mohr auf *Ir*-Schicht | | | | *Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 0·97 | 1·18 | 1·19 | 14·9 | 0·96 | 1·09 | 1·26 | 13·8 |
| 0·98 | 1·94 | 1·27 | 24·8 | 1·00 | 1·79 | 1·36 | 22·9 |
| 1·02 | 2·63 | 1·39 | 54·5 | 1·00 | 2·42 | 1·46 | 50·3 |
| 1·10 | 3·92 | 1·42 | 87·5 | 1·05 | 3·64 | 1·49 | 80·6 |
| 1·15 | 8·55 | 1·44 | 173 | 1·16 | 7·87 | 1·51 | 160 |

$\varepsilon$ in Volt $\delta$ in $10^{-8}$ A. / qcm

Tabelle 10 (Fortsetzung).

| *Ir*-Mohr auf *Ir*-Schicht | | | | *Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ | $\varepsilon$ | $\delta$ |
| 1·46 | 3·43 | 1·58 | 175 | 1·53 | 3·16 | 1·76 | 162 |
| 1·47 | 6·21 | 1·62 | 339 | 1·56 | 5·73 | 1·80 | 312 |
| 1·50 | 19·1 | 1·68 | 681 | 1·60 | 17·6 | 1·85 | 627 |
| 1·52 | 44·3 | 1·76 | 1080 | 1·66 | 40·8 | 1·96 | 995 |
| 1·54 | 87·6 | | — | 1·71 | 80·8 | — | — |

$\varepsilon$ in Volt $\delta$ in $10^{-6}$ A. / qcm

In Tabelle 9, 10 und Figg. 7, 8 sind Messungen derselben Elektroden in der mit Ozon behandelten von Prof. Dr. Bodenstein dargestellten $H_2SO_4$ enthalten. Die Tabellen 9 und 10 entsprechen mithin den Tabellen 6 und 7.

Das früher beobachtete Verhältnis zwischen *Ir*-Mohr und *Pt*-Mohr zeigt sich bei diesen Messungen wieder, doch ist die Unpolarisierbarkeit des *Ir*-Mohrs nicht so deutlich ausgeprägt. Der *Ir*-Mohrüberzug war nicht sehr gut, und die Elektroden waren vor dem Gebrauch mit heisser $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ behandelt worden. Wurde das Experiment in umgekehrter Richtung fortgesetzt, so zeigte *Ir*-Mohr eine unbedeutende Hysteresis, die absteigende Kurve für *Pt*-Mohr dagegen lag weit rechts von der aufsteigenden und schnitt sogar die aufsteigende für blankes *Pt*. Wenn die kleinste Stromdichte wieder erreicht war, und das *Ir*-Mohr seine anfängliche Polarisation wieder erreicht hatte, zeigte *Pt*-Mohr noch $\varepsilon = 1{\cdot}23$.

Da *Ir*-Mohr eine geringere Polarisation zeigt als *Pt*-Mohr, liess sich vermuten, dass es bei Leitfähigkeitsmessungen ein besseres Minimum zeigen würde. Um dies zu prüfen, wurden zwei Paare kleiner Platinblechelektroden von gleicher Grösse und gleichem Abstand benutzt. Das eine Paar wurde nach Lummer und Kurlbaum frisch platiniert, das andere eine gleichlange Zeit mit *Ir*-Mohr überzogen. Mit beiden wurde eine Leitfähigkeitsmessung nach der gewöhnlichen Methode mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Als Elektrolyt diente $H_2SO_4$. Diese wurde allmählich auf höhere Konzentration gebracht, bis das Minimum bei *Pt* ziemlich schlecht wurde, dann die *Ir*-Elektroden substituiert. Das Minimum wurde darauf wieder gut. Wiederholte Versuche ergaben, dass iridierte Elektroden ein ebensogutes Minimum zeigen als platinierte von dreifacher Grösse.

Die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse verlangt eine besondere Untersuchung.

## Abschnitt VII.

Die „Ruhepotentiale“ aller Elektroden lagen, wie bereits erwähnt, selbst bei dauerndem Durchleiten von Sauerstoff weit unterhalb des theoretischen Wertes 1·07. Aus diesem Grunde machte ich einige Messungen der *H|O*-Kette, um das Verhalten der aufgebrannten Elektroden, besonders von Iridiummohr, kennen zu lernen.

Zur Messung des Potentials der *H|O*-Kette unter Anwendung von mit Mohr bedeckten aufgebrannten Elektroden wurden Gefässe von einer im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Form[1]) verwendet, mit

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch (II. Aufl.) 377.

der Abänderung, dass Gas und Elektrolyt nur mit Glas und Elektrodenmetall in Berührung standen. Als Elektrolyt diente wieder $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$.

$H_2$ und $O_2$ wurden aus 25% $KOH$ an Nickelelektroden elektrolytisch entwickelt, durch elektrisch geheizte und mit $Pd$-Asbest gefüllte Glasröhren und dann durch $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ geleitet, bevor sie in die Elektrodengefässe eintraten. Die Austrittsöffnungen der Elektrodengefässe wurden durch $H_2SO_4$ abgeschlossen.

Alle Kautschukverbindungen wurden vermieden. Die Elektroden wurden einzeln gegen eine platinierte $Pt$-Elektrode in $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ gemessen, die mit chemisch aus Aluminium und Wasser entwickeltem $H_2$ gespeist wurde. Die elektrolytische Verbindung der Elektroden wurde durch ein mit $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ gefülltes Zwischengefäss vermittelt, das in der Regel zwischen den Messungen entfernt wurde. Bei den unten mitgeteilten Messungen wurden die Elektroden nur zur Hälfte eingetaucht.

Die Wasserstoffseite mit $Ir$- und $Pt$-Elektroden stellt sich rasch ein: vom Beginne des Gaseinleitens bis zur praktisch konstanten Einstellung verliefen durchschnittlich fünf Minuten.

An der Sauerstoffseite erfolgt die Einstellung bedeutend langsamer. Im folgenden sei eine Beobachtung der Einstellung an $Pt$-Mohr auf $Pt$-Spiegel wiedergegeben.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0 Minuten | 1·022 Volt | 3 Tage | 1·064 Volt |
| 5 | 1·014 | 6 | 1·064 |
| 10 | 1·014 | 9 | 1·102 |
| 15 | 1·014 | 10 | 1·077 |
| 20 | 1·017 | 11 | 1·072 |
| 25 | 1·018 | 12 | 1·069 |
| 30 | 1·020 | 13 | 1·067 |
| 40 | 1·025 | 14 | 1·067 |
| 50 | 1·029 | | |
| 60 | 1·035 | | |
| 70 | 1·040 | | |

Die von Wilsmore und Bose beobachtete spontane Erhöhung der elektromotorischen Kraft der $H/O$-Kette von ca 1·07 Volt auf etwa 1·1 Volt scheint daher zum mindesten an sehr dünnen Platinelektroden nur vorübergehend aufzutreten.

War die Sauerstoffelektrode ganz eingetaucht, so sank die elektromotorische Kraft trotz fortgesetzten Durchleitens von Sauerstoff unter 0·9 Volt.

Eine mit $Ir$-Mohr bedeckte Elektrode zeigte folgenden Verlauf.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0 Minuten | 1·005 Volt | 1 Tag | 1·051 Volt |
| 5 | 1·009 | 2 Tage | 1·051 |
| 10 | 1·011 | 3 | 1·053 |
| 1 Stunde | 1·025 | 4 | 1·055 |
| 2 Stunden | 1·031 | 5 | 1·060 |
| 6 | 1·049 | 7 | 1·059 |
| | | 8 | 1·061 |
| | | 10 | 1·060 |

Da diese Werte kleiner sind als die in der Literatur angegebenen, wurden die Versuche mehrmals wiederholt. Immer gab die $O_2$-Seite mit Iridiummohr $1{\cdot}060 \pm 0{\cdot}002$.

Die Kette wurde dann unter beständigem Gasdurchleiten 15—45 Stunden lang mit einem Akkumulator polarisiert. Nach Entfernung der angelegten Spannung ging die $H_2$-Seite so schnell auf den Wert der Vergleichselektrode zurück, dass ich die Geschwindigkeit nicht feststellen konnte. Die $O_2$-Seite dagegen fing immer bei 1·4 gegen $H_2$ an und sank zuerst schneller, dann langsamer. In einer Woche erreichte sie den Wert 1·06 und sank nicht weiter[1]). Mit Iridiummohrelektroden ergibt mithin die $H|O$-Kette von beiden Seiten her den Wert von ca 1·06 Volt. Wurde die Elektrode hierauf ganz eingetaucht, so sank der Wert der elektromotorischen Kraft auf ca. 0·9 Volt.

### Zersetzungskurven.

Die Annahme der Ausbildung eines stationären Gleichgewichtszustandes zwischen den depolarisierenden Vorgängen (Diffusion, Konvektion, chemische Reaktionen usw.), und dem polarisierenden Strome führt zu einer logarithmischen Beziehung zwischen Spannung und Stromdichte $\delta$. Die entsprechenden mathematischen Formeln sind, soweit nur Depolarisation durch Diffusion in Frage kommt, von Jahn[2]), Cottrell[3]), E. Brunner[4]), und Grassi[5]) entwickelt worden. Für den Fall, dass die Depolarisation wesentlich durch eine chemische Reaktion bewirkt wird, und zwar derart, dass die Diffusion vernachlässigt werden kann, hat sie zuerst Haber[6]) gegeben. Für einen speziellen Fall, wo Diffusion und chemische Reaktion gemeinschaftlich wirken, ist das Schema von Luther und Brislee[7]) aufgestellt worden. Diese Autoren

[1]) Der zeitliche Verlauf dieser Einstellung, der zu wichtigen Schlüssen führen kann, soll weiter untersucht werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25,** 365 (1898); **26,** 385 (1898).

[3]) Loc. cit. [4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47,** 56 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44,** 460 (1903).

[6]) Vergl. Russ, Zeitschr. f. physik. Chemie **44,** 641 (1903). [7]) Loc. cit.

haben zuerst auf die Möglichkeit einer Trennung der durch Diffusion und der durch chemische Reaktion bewirkten Depolarisation hingewiesen.

Qualitative Hinweise auf die Wirkung der depolarisierenden und der polarisierenden Vorgänge auf die Gestalt der Zersetzungskurve, die sich allerdings nicht auf den stationären Zustand beziehen, finden sich bei Le Blanc[1]), Wiedeburg[2]), Wohlwill[3]), Bose[4]), Förster und Müller u. a.[5]), Lorenz u. a.[6]).

Ein mathematischer Ausdruck, der für ein bestimmtes Messungsgebiet gelten soll, setzt voraus, dass die Vorgänge, deren Ausdruck die Formel darstellt, durch das ganze fragliche Gebiet stattfinden und qualitativ dieselben bleiben. Die gegenseitigen Grössenverhältnisse können sich ändern, aber nur stetig, an keinem bestimmten Punkte setzt ein Vorgang plötzlich ein. Simultane Vorgänge können sich additiv übereinanderlagern.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass im allgemeinen $\varepsilon$ und $\delta$ innerhalb grosser Gebiete durch eine logarithmische Beziehung verbunden sind.

In Fig. 9 sind die Ergebnisse der Tabellen 6, 7, 9 und 10 derart dargestellt, dass als Ordinate $\log_{10} i$, als Abszisse $\varepsilon$ aufgetragen ist. Man erkennt, dass bei Iridium zwischen 1·0 und 1·45 Volt und zwischen 1·45 und 1·60, bei Platin zwischen 1·0 und 1·45 und zwischen 1·45 und 1·6, bzw. 1·9 Volt die Kurven geradlinig verlaufen. Oberhalb und unterhalb dieser Punkte ist der Verlauf aus verschiedenen Gründen nicht geradlinig. Bei grössern Anodenspannungen zeigen alle eine Konkavität gegen die Abszissenachse, ebenso bei einer Spannung unterhalb 1·0 Volt. Dass die logarithmische Beziehung für kleine Anodenspannungen ihre Gültigkeit verlieren muss, geht schon daraus hervor, dass bei Anodenspannungen, die kleiner sind als das „Ruhepotential", $i$ negativ wird, während das nach der Formel überhaupt nicht möglich ist. Sämtliche Kurven zeigen bei ca. 1·45 Volt eine ausgesprochene Richtungsänderung — einen von der gewählten Einheit der Stromstärke unabhängigen Knickpunkt. Ob dieser vielleicht durch die beginnende Blasenbildung bedingt wird, oder ob er andern Ursachen zuzuschreiben ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Jedenfalls macht sich dieser Knick-

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 52 (1898).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 515 (1901).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 436 (1902).

punkt in den gewöhnlichen Zersetzungsspannungskurven in keiner Weise bemerkbar (vgl. z. B. Fig. 11).

### Die logarithmische Kurve.

Für einen idealen Fall, wo Polarisation besteht durch Konzentrationsänderung eines einfach gemäss dem Faradayschen Gesetz entstehenden Zersetzungsproduktes und Depolarisation durch Konzentrations-

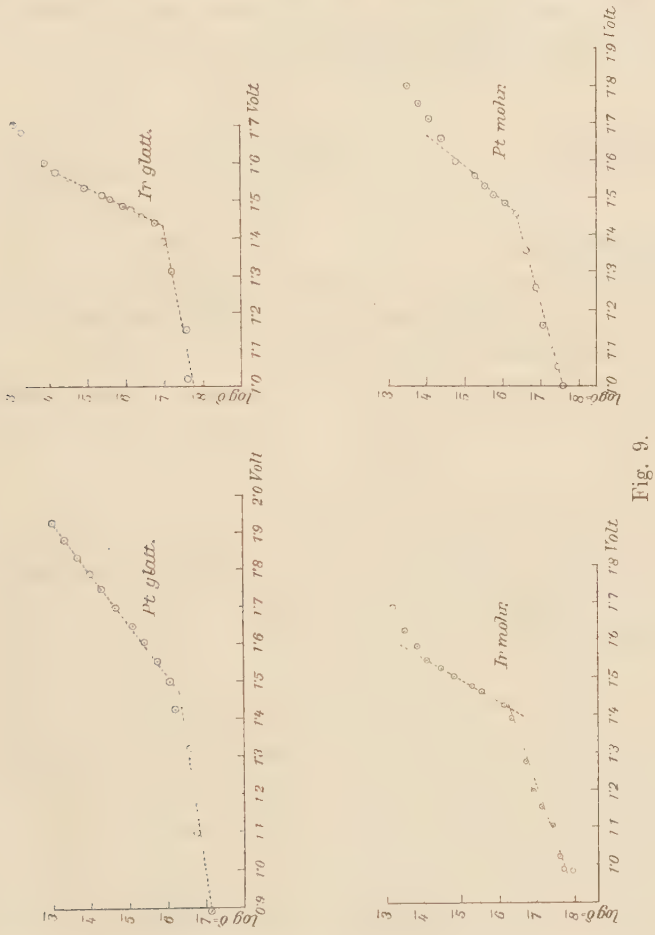


Fig. 9.

ausgleichung desselben Produktes nach dem Fickschen Gesetz, wird man eine logarithmische Gleichung zwischen Polarisation und Stromdichte, bzw. -stärke aufstellen können. Da eine solche Beziehung ein wesentlicher Bestandteil der beim Experiment wirklich vorliegenden Verhältnisse ist, und da die mathematischen Eigenschaften einer dem

entsprechenden Zersetzungskurve nicht oft berücksichtigt worden zu sein scheinen, sollen einige davon hier besprochen werden.

Die fragliche Gleichung lautet für den stationären Zustand:

$$P + A = B \ln (I + C), \tag{2}$$

wo $P$ Polarisation, $I$ Stromstärke, $A$, $B$ und $C$ Konstante bedeuten.

Durch Einführen der neuen Variabeln:

$$p = P + A \text{ und: } i = I + C,$$

was nur eine Verschiebung der Koordinatenachsen und keine Änderung der Form der Kurve bewirkt, erhalten wir:

$$p = B \ln i$$

oder:

$$i = e^{bp}, \text{ wo } b = \frac{1}{B}. \tag{3}$$

Multiplizieren wir $i$ mit einer Konstanten, so erhalten wir:

$$ki = ke^{bp} = e^{\ln k} \cdot e^{bp} = e^{b(p + B \ln k)}.$$

Dass heisst:

I. Multiplikation von $i$ mit einem konstanten Faktor ist gleichbedeutend mit Verkleinerung von $p$ um eine Konstante oder Verschiebung der Kurve nach links (vgl. Fig. 10).

Der erste Differentialquotient ist:

$$\frac{di}{dp} = b \cdot e^{bp} = bi. \tag{4}$$

Für $i = o$ wird $\frac{di}{dp} = o$, für $i = \infty$ wird $\frac{di}{dp} = \infty$;

II. Für kleine $i$ scheint die Kurve horizontal, für grosse $i$ vertikal zu verlaufen (vgl. Fig. 10).

Der zweite Differentialquotient ist:

$$\frac{d^2 i}{dp^2} = b^2 i. \tag{5}$$

III. Für (mathematisch) positive $i$ ist die Kurve stets konkav nach oben (vgl. Fig. 10).

Wenn $r$ den Krümmungsradius bedeutet, ist:

$$\frac{1}{r} = \frac{\frac{d^2 i}{dp^2}}{\left[1 + \left(\frac{di}{dp}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{b^2 i}{(1 + b^2 i^2)^{3/2}}. \tag{6}$$

Für $i = o$ und $i = \infty$ ist $\frac{1}{r} = o$; d. h.

IV. Für kleine und für grosse $i$ scheint die Kurve geradlinig zu verlaufen (vgl. Fig. 10).

Die Änderung der Krümmung längs der Kurve ist:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{ds} = \frac{b^3 i (1 - 2 b^2 i^2)}{(1 + b^2 i^2)^3}, \tag{7}$$

wo $s$ die Kurvenlänge ist. Für $i = o$ und $i = \infty$ ist dies Null, desgleichen für $i = \frac{1}{b\sqrt{2}}$.

V. Die Lage der grössten Krümmung ist gegeben durch:

$$i = \frac{1}{b\sqrt{2}} = B\sqrt{1/2}.$$

Dieser Wert von $i$ in Gleichung (5) eingesetzt gibt:

$$r = \frac{\left(1 + b^2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}}\right)^{3/2}}{b^2 \cdot \frac{1}{b\sqrt{2}}} = \frac{1}{b} \cdot \frac{(3/2)^{3/2}}{(1/2)^{1/2}} = B \cdot \sqrt{27/2} \tag{8}$$

d. h.:

VI. An der Stelle grösster Krümmung ist der Krümmungsradius proportional $B$ (vgl. Fig. 10).

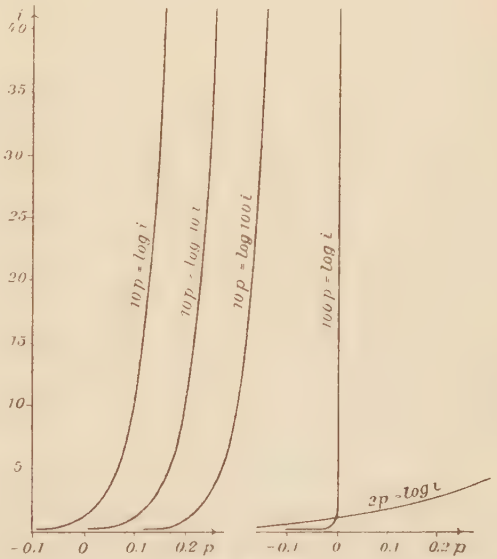

Fig. 10.

Fassen wir die Einflüsse der Konstanten zusammen: Änderung von $A$ verschiebt die Kurve parallel der $P$-Achse, Änderung von $C$ verschiebt sie parallel der $I$-Achse, Änderung von $B$ ändert ihre Krümmung.

Bei der graphischen Darstellung der experimentell gefundenen Grössen ist zu bemerken, dass $A$ (zum Teil) eine Funktion des Strommessers, $B$ (zum Teil) eine Funktion des Spannungsmessers ist.

Daraus folgt, dass eine Zersetzungskurve, die ganz kontinuierliche Vorgänge darstellt, infolge „passender Wahl" der Messinstrumente an beliebigen Stellen „scharfe Knickpunkte" zeigen kann.

Fig. 10 zeigt logarithmische Kurven, die der experimentell gefun-

denen ähnlich sind. Es kann ein sehr scharfer Knick der Kurve einem völlig stetigen Vorgange entsprechen, es kann andererseits die Abszisse des „Knickpunktes“ durch einfache Änderung des Ordinatenmassstabs beliebig verlegt werden. Dass dies tatsächlich zutrifft, zeigt Fig. 11, in der die Versuche 6 und 7 in mehrern verschiedenen Ordinatenmassstäben dargestellt sind.

Um nicht durch solche scheinbare Knickstellen irre geführt zu werden, wird man besser als Ordinaten die Logarithmen der Stromdichten auftragen, wie das in Fig. 9 gezeigt wurde.

Man wird auch gut tun, bei der Beurteilung der Vorgänge in der Lösung die Stromdichte in Betracht zu ziehen. So fand ich, dass Blasenbildung an allen benutzten Elektroden ausser an *Pt*-Mohr, wo sie später eintrat, bei ungefähr derselben Stromdichte erfolgte. Die zugehörige Polarisation wurde aber am *Ir*-Mohr zu 1·53, an *Ir* zu 1·55, an *Rh* zu 1·7, an *Pt* zu 1·75 gefunden.

## Anhang.

### Aufgebrannte Elektroden.

Auf Glas aufgebrannte Elektroden aus Platin sind von Bartoli[1]), Arons[2]), Cottrell[3]), Luther und Brislee[4]) benutzt worden. Da sie für gewisse Zwecke sich schon sehr brauchbar gezeigt haben, und die Verwendung von Iridium anstatt Platin noch vorteilhafter zu sein scheint, soll im folgenden eine Methode zu deren Herstellung beschrieben werden. Für die Platinelektroden benutzte ich käufliches „Glanzplatin“, für Iridium eine der bekannten Kundtschen analog zusammengesetzte Flüssigkeit, nur unter Veränderung der Mengenverhältnisse. Ich stellte sie folgendermassen her:

0·3 g Iridiumchlorid wurde mit konzentrierter *HCl* befeuchtet und in 1 ccm einer konzentrierten Lösung von Borsäure in absolutem Äthylalkohol aufgenommen. 1 ccm venetianisches Terpentin und 2 ccm Lavendelöl wurden miteinander vermischt und dann die Iridiumlösung hinzugefügt.

[1]) Vgl. Wiedemann, Elektrizität II, 679.
[2]) Wied. Ann. **41**, 473 (1890).
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit.

Durch Brennen der auf Glas aufgestrichenen Flüssigkeit entsteht die Metallschicht. Gewöhnliches Glas eignet sich nicht gut, da die Metallschicht sich leicht ablöst, wenn sie befeuchtet wird, und namentlich während der Elektrolyse. Auf Jenaer Glas 397 III haftet die Schicht sehr fest, und ebenso ist auch Jenaer Geräteglas brauchbar.

Das Aufbrennen geschieht am besten in einer Alkoholflamme von solcher Grösse, dass die ganze Elektrode umspült wird.

Zur Elektrolyse brauchbare Elektroden bis zu 2 oder 3 qcm Fläche aufwärts lassen sich aus einem Glasstabe in folgender Weise herstellen. Ein Stab von 3—4 mm Dicke aus Jenaer Glas wird an einem Ende rund geschmolzen, dort mit dem „Glanziridium“ bestrichen und gebrannt und diese Operation zwecks Verstärkung der Schicht mehrmals wiederholt. Dieses Ende wird dann in ein Rohr von solcher Weite eingesetzt, dass es gerade von diesem bedeckt wird, dann beide Teile mit einer Alkoholgebläsflamme im ganzen Umfange miteinander verschmolzen. Dabei darf der Stab nicht zu hoch erhitzt werden, damit

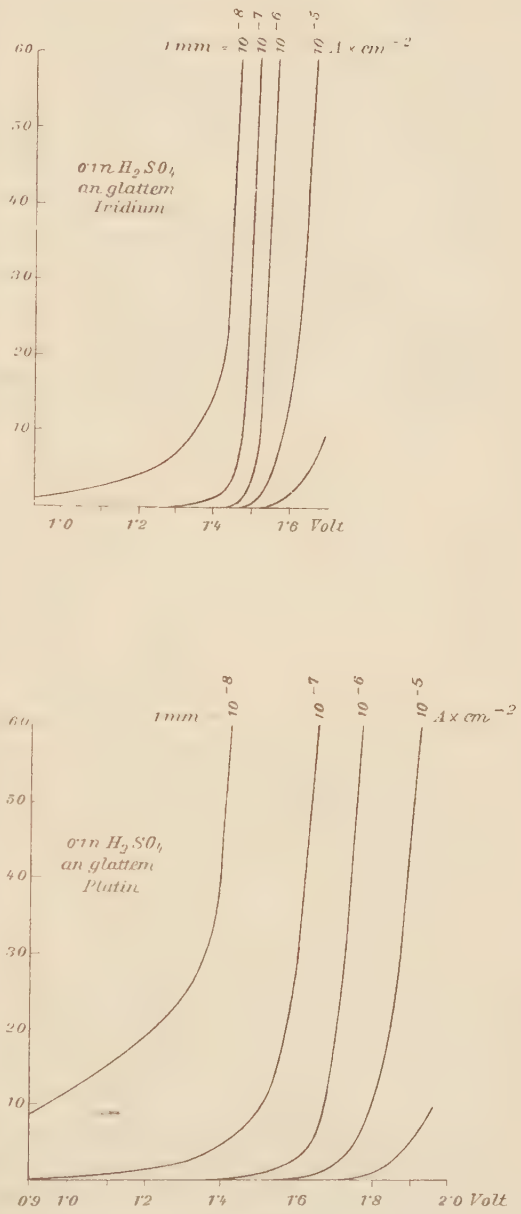


Fig. 11.

er seine Form nicht ändert, weil sonst die Gefahr einer Verletzung der Iridiumschicht besteht. Beim Erhitzen fällt die Röhre zusammen und umschliesst den Kopf des Stabes. Das Ganze wird sehr langsam gekühlt und der Stab zu passender Länge abgeschnitten, worauf sein freies Ende einen einmaligen Überzug von Iridium erhält.

Ganz nach gebräuchlicher Weise wird der Kontakt der Elektrode mit dem Stromkreise durch einen Tropfen Quecksilber vermittelt, und es zeigte sich sogar, dass ein reiner Kupferdraht, wenn er einfach in dem Rohr stand, bereits genügenden Kontakt hatte. Um aber gegen alle von eventuellem Springen des Glases zu befürchtenden Störungen gesichert zu sein, wandte ich noch eine Vorsichtsmassregel an. In den Kopf des Elektrodenstabes wurde vor Anbringung des Iridiumüberzuges ein *Pt*-Draht eingeschmolzen und in die fertige Elektrode eine Schicht von Wachskolophonium eingeführt (vgl. Fig. 12).

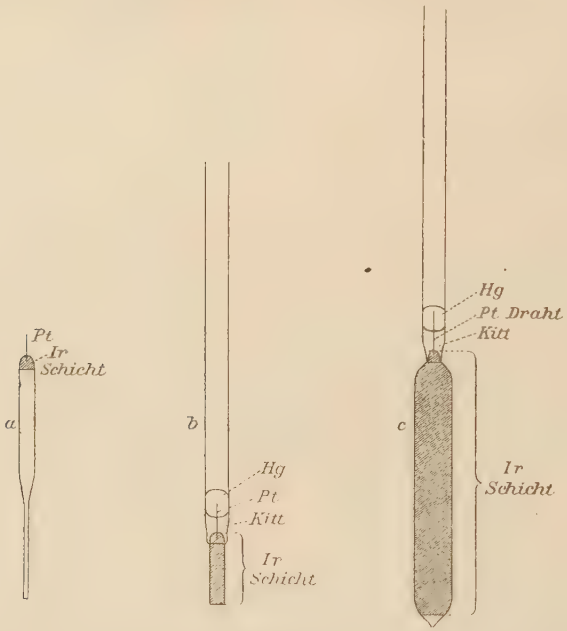


Fig. 12.

Grössere Elektroden für Gasketten wurden in ähnlicher Weise aus Röhren an Stelle des Stabes hergestellt. Das untere Ende der Röhre wird ausgezogen, und dieser Teil bleibt offen, bis die Elektrode fertig ist (vgl. Fig. 12, rechts).

Das Aufbrennen erfordert einige Übung. Nachdem das Glas dünn mit „Glanziridium“ bestrichen ist, wird es vorsichtig durch den mittlern

Teil der Flamme bewegt, unter beständiger Vermeidung des obern russenden Teils. Dass „Glanziridium“ muss langsam verrauchen und darf nicht so schnell trocken werden, dass es durch Kochen der Flüssigkeit Blasen bildet. Besondere Vorsicht ist am Ende des Trocknens erforderlich. Ist die Trocknung vollendet, so wird die Schicht durch weiteres Erwärmen schwarz und undurchsichtig. Jetzt wird schneller erhitzt, und die Schicht erscheint als glatte, glänzende Decke; hierauf erfolgt das Festbrennen auf das Glas durch Erhitzen auf ziemlich helle Rotglut, wobei man am besten ein Gebläse benutzt. Auch dieser letzte Teil der Operation erfordert Sorgfalt, da bei zu hohem Erhitzen die Elektrodenschicht infolge von Formänderung des Glases verdorben wird.

Ist die Operation geglückt, so bildet die Schicht eine glatte, spiegelnde Fläche von so geringer Dicke, dass sie etwas transparent ist.

Ich wog ein Stück Glas vor und nach dem Bestreichen und berechnete daraus die Dicke der Iridiumschicht zu $6 \cdot 10^{-6}$ mm.

Die gleichen Vorschriften gelten für die Herstellung der *Pt*-Elektroden, doch wird das *Pt* in der Flamme viel leichter matt.

Die Iridiumschicht wirkt katalytisch auf ein Gemenge von Luft und Leuchtgas, wie es aus dem Bunsenbrenner ausströmt, und entzündet dieses, wenn sie auf dünnes Glas aufgebrannt ist.

### Über Iridieren.

Um einen Überzug von *Ir*-Mohr auf *Pt*-Draht oder Blech zu bekommen, benutzte ich eine 3% angesäuerte wässerige Lösung von Iridiumchlorid. Das zu iridierende Metall wurde als Kathode einer drei- bis viermal grössern Anode gegenübergestellt und eine elektromotorische Kraft von fünf Volt angelegt. Die Anode bekam, wenn die Stromdichte einen gewissen Betrag überstieg, einen bläulichschwarzen Überzug, vielleicht Iridiumoxyd.

Die aufgebrannten Elektroden lassen sich schwerer iridieren, namentlich wenn sie gross sind. Ich versuchte es mit Lösungen von Iridiumchlorid, -sulfat und Natriumiridiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen von 5% abwärts, mit und ohne Zusatz von Bleiacetat, unter Anwendung von 0·5—6 Volt, in neutralen und sauern Lösungen, bei Zimmertemperatur, bei 10° und 0°. Es wurden auch Alkohol und verschiedene Metallsalze zugesetzt. Öfters fand sich, dass *Ir* ausgeschieden war, aber nicht an der Kathode haftete. Das beste Resultat wurde erhalten mit 0·3 g Natriumiridiumchlorid, 0·15 Baryumacetat und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure in 10 ccm Wasser. Ob der Zusatz von Baryumacetat notwendig ist, vermag ich nicht anzugeben. Jeden-

falls aber erhielt ich mit diesem Zusatz dreimal einen brauchbaren Überzug.

Aufgebrannte *Pt*- und *Ir*-Elektroden lassen sich leicht platinieren.

**Zusammenfassung.**

1. Anoden aus *Pt*, *Rh* und *Ir* in $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ verhalten sich verschieden. Bei grössern Stromdichten ist von ihnen *Ir* am wenigsten polarisierbar, *Rh* nimmt eine mittlere Stelle ein, für kleinere Stromdichten scheint Platin schwerer polarisierbar zu sein als Iridium.

2. Aufgebrannte Elektroden aus Iridium stellen sich bei nicht allzukleinen Stromdichten von allen am schnellsten auf einen stationären Zustand ein.

3. Die Zersetzungskurven für *Pt* und *Pt*-Mohr zeigen starke Hysteresis.

4. Die E. K. der $H_2 — O_2$-Kette stellt sich an mit *Ir*-Mohr überzogenen aufgebrannten *Ir*-Elektroden in $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ bei Zimmertemperatur von oben und von unten auf 1·06 Volt ein. An platinierten Elektroden wurde ein vorübergehendes Anwachsen der E. K. auf ca. 1·1 Volt beobachtet. Vollständig in die Flüssigkeit eintauchende Sauerstoffelektroden ergaben selbst bei dauerndem Durchleiten von Sauerstoff nur ca. 0·9 Volt.

5. Aus dem Vorhandensein, resp. der Lage von Stellen starker Krümmung, sogenannten Knickpunkten, in den $I - \varepsilon$-Kurven allein darf auf die Natur von Vorgängen an den Elektroden nicht geschlossen werden, da die Elektrodenspannung, welche der stärksten Krümmung (dem Knickpunkt) entspricht, von dem Massstabe der Zeichnung (resp. der Empfindlichkeit des Strommessers) abhängt.

6. Iridiummohrelektroden eignen sich vermöge ihrer kleinern Polarisierbarkeit zu Leitfähigkeitsmessungen mittels Wechselstrom und Telephon.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig in den Jahren 1903 und 1904 ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für die Anregung und Belehrung, die ich von ihm empfangen habe, danken. Vor allem fühle ich mich Herrn Prof. Luther, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, verpflichtet, für sein andauerndes Interesse und immer gern gegebenen Rat. Den Herren Assistenten, namentlich aber Herrn Dr. Drucker, möchte ich für ihre freundliche Unterstützung danken.

Leipzig, 21. Juli 1904.

# Lebenslauf.

Ich, James B. Westhaver, wurde am 21. Mai 1862 in Lunenburg, Canada, geboren und besuchte als Knabe die dortige Gemeindeschule. 1886 erhielt ich nach Bestehen des staatlichen Examens für Nova Scotia ein Lehrerdiplom, 1888 wurde ich von der Normalschule für Lehrer in Nova Scotia graduiert. Nach $2^1/_2$ Jahren als „Assistant Principal“ in der Gemeindeschule zu Yarmouth, N. S., zog ich nach Colorado, U. S. A., wo ich sechs Jahre lang „Principal“ der Gemeindeschule in Valverde, Colorado, war.

Im Juni 1900 erhielt ich nach Vollendung des Kurses den Titel als A. B. von der „University of Denver“, Col., und wurde „Assistant Professor“ für Physik. Ich beschäftigte mich daselbst dann mit Elektrochemie und Astronomie, erhielt im Juni 1902 den Titel als A. M., und wurde zum Professor der Physik an der „University of Denver“ ernannt.

Seit August 1902 habe ich an der Universität zu Leipzig studiert. Hier besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Bodenstein, Des Coudres, Hölder, Luther, Ostwald, Neumann und Wiener.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.